# **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE-INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:
A01N 25/28

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/13503

(43) Internationales

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06199 (8)

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1999 (24.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 40 582.0

5. September 1998 (05.09.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, D-40764 Langenfeld (DE). WEISSMÜLLER, Joachim [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 53, D-40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

16. März 2000 (16.03.00)

#### Veröffentlicht

Veröffentlichungsdatum:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MICROCAPSULE FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSEL-FORMULIERUNGEN

#### (57) Abstract

The invention relates to novel microcapsule formulations consisting of the following: A) a particulate disperse phase consisting of a) a reaction product of at least one diamine, polyamine, dialcohol, polyalcohol and/or aminoalcohol and an isocyanate mixture characterised in the description, optionally mixed with toluene diisocyanate; b) at least one agrochemical active agent from a particular group of substances and c) optionally, additives and B) a liquid, aqueous phase. The invention also relates to a method for producing the inventive formulations and to their use for applying the active agents that they contain.

#### (57) Zusammenfassung

Neue Mikrokapsel-Formulierungen aus A) einer teilchenförmigen dispersen Phase aus a) einem Reaktionsprodukt von mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol mit einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimisierung von Hexamethylen- 1,6-diisocyanat der Formel (I): OCN-(CH")6-NCO und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen- 1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfallt, gegebenfalls im Gemisch mit Toloylendiisocyanat; b) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff aus einer bestimmten Gruppe von Substanzen sowie; c) gegebenenfalls Zusatzstoffen; und B) einer flüssigen, wäßrigen Phase, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Alhanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	GH	Ghana	MG	Madagaskar	T.J	Tadschikistan
	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
Brasilien	<b>IL</b>	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
Kamerun		Korea	PL	Polen		
China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
	Osterreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Cote d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark	Amenien FI Österreich FR Australien GA Aserbaidschan GB Bosnien-Herzegowina GE Barbados GH Belgien GN Burkina Faso GR Bulgarien HU Benin IE Brasilien IL Belarus IS Kanada IT Zentralafrikanische Republik JP Kongo KE Schweiz KG Côte d'Ivoire KP Kamerun China KR Kuba KZ Tschechische Republik LC Deutschland LI Dånemark LK	Amenien FI Finnland Österreich FR Frankreich Australien GA Gabun Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich Bosnien-Herzegowina GE Georgien Barbados GH Chana Belgien GN Guinea Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn Benin IE Irland Brasilien IL Israel Belarus IS Island Kanada I'T Italien Zentralafrikanische Republik JP Japan Kongo KE Kenia Schweiz KG Kirgisistan Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik Kamerun China KR Republik Korea Kuba KZ Kasachstan Tschechische Republik LC St. Lucia Deutschland LI Liechtenstein Dänemark LK Sri Lanka	Amenien FI Finnland LT Osterreich FR Frankreich LU Australien GA Gabun LV Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Barbados GH Ghana MG Belgien GN Guinea MK Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn ML Benin IE Irland MN Brasilien IIL Israel MR Belarus IS Island MW Kanada IT Italien MX Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Kongo KE Kenia NL Schweiz KG Kirgisistan NO Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Kamerun KR Republik Korea PL Kuba KR Republik Korea PT Kuba KR Republik LC St. Lucia RU Deutschland LI Liechtenstein SD Dänemark LK Sri Lanka SE	Amenien FI Finnland LT Litauen Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg Australien GA Gabun LV Lettland Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau Barbados GH Ghana MG Madagaskar Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische Burkina Faso GR Griechenland MK Die ehemalige jugoslawische Burkina Faso GR Griechenland MN Mongolei Brasilien HU Ungarn ML Mali Benin IE Irland MN Mongolei Brasilien IL Israel MR Mauretanien Belarus IS Island MW Malawi Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger Kongo KE Kenia NL Niederlande Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland Kamerun KR Republik Korea PL Polen China KR Republik Korea PT Portugal Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan	Amenien FI Finnland LT Liauen SK Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Australien GA Gabun LV Lettland SZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland MK Die ehemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland MK Die ehemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland MK Mongolei TT Benin IE Irland MN Mongolei UA Brasillen II Israel MR Mauretanien UG Belarus IS Island MW Malawi US Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Cote d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Kamerun Korea PL Polen China KR Republik Korea PT Portugal Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden

### Mikrokapsel-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mikrokapsel-Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Es ist bereits bekannt, agrochemische Wirkstoffe in Form von emulgierbaren Konzentraten oder benetzbaren Pulvern mit Wasser zu verrühren und die dabei entstehende, anwendungsfertigen Spritzflüssigkeiten auf die Pflanzen zu sprühen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß häufig ein hoher Aufwand betrieben werden muß, um einen ausreichenden Schutz für die Personen zu gewährleisten, die diese Spritzflüssigkeiten ausbringen.

Weiterhin wurde schon beschrieben, daß sich agrochemische Wirkstoffe in Form von wäßrigen Mikrokapsel-Suspensionen applizieren lassen (vgl. DE-A 3 016 189, DE-B 1 185 15, DE-B 1 248 016 und DE-A 2 734 577). Ungünstig ist jedoch, daß derartige Zubereitungen in vielen Fällen zur Agglomerisation neigen und die enthaltenen aktiven Komponenten nicht immer in der gewünschten Menge und über den angestrebten längeren Zeitraum freigesetzt werden.

Schließlich geht aus der WO 98-29 360 hervor, daß sich Pflanzennährstoffe mit Hilfe von Isocyanat-Gemischen und Polyolen mikroverkapseln lassen. Der Einsatz solcher Isocyanat-Gemische zur Mikroverkapselung von agrochemischen Wirkstoffen wurde aber bisher noch nicht offenbart.

Es wurden nun neue Mikrokapsel-Formulierungen gefunden, die aus

- A) einer teilchenförmigen dispersen Phase aus
- 30

25

10

a) einem Reaktionsprodukt von

			- mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol
			und/oder Aminoalkohol mit
5			- einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder
			Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel
			$OCN-(CH_2)_6-NCO$ (I)
10			und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diiso-
			cyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid an-
			fällt,
1.5			gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,
15		b)	mindestens einem fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-
		U)	Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder
			Derivate, der Morphorni-Derivate oder der Azor-Derivate dita/oder
			mindestens einem insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phos-
20			phorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder
			mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acet-
			anilide sowie
25		c)	gegebenenfalls Zusatzstoffen besteht, wobei die Teilchen der
			dispersen Phase eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 20 $\mu m$
			aufweisen und
	B)	einer	flüssigen, wäßrigen Phase bestehen.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich erfindungsgemäße Mikrokapsel-Formulierungen herstellen lassen, indem man

a) in einem ersten Schritt

5

25

mindestens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder

mindestens einen insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder

mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide mit

einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder
Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel

# OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO (I)

und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der

Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,

gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,

- sowie gegebenenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Emulgator vermischt,
- β) die so hergestellte Mischung dann in einem zweiten Schritt in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen, dispergiert und
- 30 γ) die so hergestellte Dispersion in einem dritten Schritt mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol, gegebe-

15

20

30

nenfalls im Gemisch mit Wasser, versetzt und danach gegebenenfalls noch Zusatzstoffe hinzufügt.

Schließlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf
Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen besser zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen.

Unerwartet ist vor allem, daß sich von den zahlreichen in Frage kommenden Isocyanaten gerade das oben erwähnte Isocyanat-Gemisch, bzw. Gemisch von Isocyanat-Reaktionsprodukten, besonders gut zur Herstellung von Mikrokapsel-Formulierungen mit den gewünschten Eigenschaften einsetzen läßt.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So sind sie in der Lage, die aktiven Komponenten über einen längeren Zeitraum in der jeweils erforderlichen Menge freizusetzen. Günstig ist auch, daß die Pflanzenverträglichkeit der enthaltenen Wirkstoffe verbessert wird und außerdem auch die akute Toxizität der aktiven Komponenten vermindert wird, so daß die Ausbringung der Mikrokapsel-Formulierungen für das Bedienungspersonal auch ohne große Sicherheitsvorkehrungen unproblematisch ist.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sind durch die in der dispergierten und der flüssigen Phase enthaltenen Bestandteile charakterisiert.

Das unter (a) genannte Isocyanat-Gemisch fällt an bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat und/oder bei der Umsetzung von 1 mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat und/oder dessen Dimeren oder Trimerèn mit 0,25 bis 0,5 mol Wasser und/oder 0,5 mol Kohlendioxid. Bei diesen Reaktions-

produkten handelt es sich demgemäß um Uretdione, Isocyanurate, Biurete und/oder Oxadiazintrione des Hexamethylen-1,6-diisocyanats der Formel (I).

Bevorzugt sind Gemische, in denen Isocyanate der Formeln

5

OCN-
$$(CH_2)_6$$
—N $(CH_2)_6$ -NCO  $(Uretdion)$ 

$$OCN-(CH_2)_6-NCO$$
 $OCN-(CH_2)_6$ 
 $OCN-(CH_2)_6$ 

$$OCN-(CH_2)_6$$
-NCO

OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>

(Oxadiazintrion)

10

R und R<sup>1</sup> = H oder 
$$--$$
C-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO (Biuret)

15

enthalten sind.

Als Beispiele für derartige Isocyanat-Gemische seien genannt:

Desmodur® N 3200

5 Desmodur® N 3300

Desmodur® N 3400

2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H, 5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl)

Die unter (a) aufgeführten Isocyanat-Gemische bzw. Reaktionsprodukte von Isocyanat-Gemischen sind bekannt (vgl. WO 98-29 360). Gleiches gilt für das ebenfalls unter (a) erwähnte Toluylendiisocyanat.

Als Amine der unter (a) aufgeführten Gruppen kommen vorzugsweise aliphatische und alicyclische primäre und sekundäre Diamine und Polyamine in Betracht. Als Beispiele genannt seien

Ethylendiamin-(1,2), Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis-(3-aminopropyl)-amin, Bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-Diamino-cyclohexan, 3-Amino-1-methyl-aminopropan, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-Diamino-n-butan und 1,6-Diamino-n-hexan.

20

15

Diese Diamine und Polyamine sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Alkohole der unter (a) aufgeführten Gruppen kommen vorzugsweise primäre und sekundäre, aliphatische Dialkohole und Polyalkohole in Frage. Als Beispiele seien

25 genannt:

Ethandiol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Glycerin und Diethylenglykol.

Diese Dialkohole und Polyalkohole sind ebenfalls bekannt.

Als Beispiele für einen der unter (a) aufgeführten Aminoalkohole sei Triethanolamin genannt. Auch diese Aminoalkohole sind bekannt.

In den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen können einer oder mehrere der unter (b) aufgeführten agrochemischen Wirkstoffe enthalten sein.

Bevorzugte fungizide Wirkstoffe sind dabei Amino-Derivate, wie 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-methanamin (Spiroxamine) und Fenpropidin, und außerdem Morpholin-Derivate, wie Aldimorph, Dodemorph und Fenpropimorph.

Bevorzugte fungizide Wirkstoffe sind im vorliegenden Zusammenhang auch Triadimefon, Triadimenol, Bitertanol, Dichlobutrazol, Tebuconazol, Propiconazol, Difenoconazol, Cyproconazol, Flutriafol, Hexaconazol, Myclobutanil, Penconazol, Etaconazol, Bromuconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Tetraconazol, Diniconazol, Flusilazol, Prochloraz, Metconazol, Ipconazol, Fluquinconazol, Triticonazol, Triflumizol, Imibenconazol, Imazalil und 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlor-phenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion.

Als insektizide Wirkstoffe der unter (b) aufgeführten Gruppen seien vorzugsweise genannt

Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Bromophos A, Chlorpyriphos, Chlorpyriphos M, Dichlorphos, Edifenphos, Fenamiphos, Isofenphos, Malathion, Mesulfenphos, Parathion A, Parathion M, Pirimiphos, Profenofos, Pyraclophos, Tebupirimfos,

25 Betacyfluthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Transfluthrin und Lambda-cyhalothrin,

und ferner

30

Aldicarb, Aldoxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, 2-sek-Butyl-phenyl-methylcarbamat, Carbanolate, Carbaryl, Carbofuran, Cartap, Decarbofuran, Dimetilan, Dioxacarb, Ethiofencarb, Fenethacarb, Formetanate, Formparanate, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Mexacarbate,

Nabam, Nitrilacarb, Oxamil, Pirimicarb, Promecarb, Propomer, Thiofanox, Thiocarboxim Thiram, Trimethylphenyl-methylcarbamat, 3,4-Xylyl-methylcarbamat und 3,5-Xylyl-methylcarbamat.

Als herbizide Wirkstoffe der unter (b) aufgeführten Acetanilide seien vorzugsweise genannt:

Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Petrilachlor und Propachlor.

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen enthalten sein können, kommen organische Solventien, Emulgatoren, Schutzkolloide, Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel in Frage.

Als organische Solventien kommen dabei alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, die einerseits mit Wasser wenig mischbar sind, andererseits aber die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlorethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, und Alkancarbonsäureamide, wie Octancarbonsäuredimethylamid und Decancarbonsäuredimethylamid.

Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, weiterhin Fettsäureester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfate.

Als Schutzkolloide (Dispergiermittel) kommen alle üblicherweise für diesen Zweck 30 eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulose-Derivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Methylcellulose, ferner Polyvinylalkohole, teilhydrolysierte Polyvinylacetate, Ligninsulfonate, Polyvinylpyrrolidone und Polyacrylamide.

Als Verdicker kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Bevorzugt sind Kelzan® (thixotropes Verdickungsmittel auf Xanthan-Basis), Kieselsäuren und Attapulgit.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol<sup>®</sup> und Proxel<sup>®</sup>.

Als Entschäumer kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise genannt seien Silan-Derivate, wie Polydimethyl-siloxane, und Magnesiumstearat.

Als Kältestabilisatoren können alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe fungieren. Beispielhaft genannt seien Harnstoff, Glycerin und Propylenglykol.

20

25

30

15

10

Als Neutralisationsmittel kommen übliche Säuren und Basen in Betracht. Beispielhaft genannt seien Phosphorsäure und wäßrige Ammoniak-Lösung.

Die Teilchen der dispersen Phase weisen eine mittlere Partikelgröße auf, die im allgemeinen zwischen 1 und 20 μm, vorzugsweise zwischen 3 und 15 μm liegt.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen besteht im wesentlichen aus Wasser. Sie kann außerdem auch Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Schutzkolloide, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel enthalten.

Vorzugsweise kommen hierbei diejenigen Komponenten in Betracht, die für diese Substanzen bereits als bevorzugt genannt wurden. Darüber hinaus können in der wäßrigen Phase auch geringe Mengen organischer Solventien sowie an den übrigen Bestandteilen der dispersen Phase enthalten sein.

5

10

15

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Der Anteil der dispersen Phase in Bezug auf die gesamte Formulierung liegt im allgemeinen zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%. Auch innerhalb der dispersen Phase kann der Anteil der einzelnen Bestandteile innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. So liegen in der dispersen Phase die Konzentrationen

- an Reaktionsprodukt aus Isocyanat-Gemisch und Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol im allgemeinen zwischen 1 und 2
   Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%,
- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%,
   vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen erfolgt nach der Verfahrensweise der Mikroverkapselung.

25

30

Im allgemeinen geht man dabei so vor, daß man im ersten Schritt des Verfahrens (Stufe  $\alpha$ ) eine Lösung aus einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen, Isocyanat-Gemisch sowie gegebenenfalls aus organischem Lösungsmittel und Emulgator herstellt. Handelt es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen in Form einer Lösung in einem organischen Solvens ein. Ist der agrochemische Wirkstoff bei Raumtemperatur

10

15

20

25

30

flüssig, so erübrigt sich die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Als agrochemische Wirkstoffe, organische Lösungsmittel und Emulgatoren kommen hierbei vorzugsweise diejenigen Substanzen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als bevorzugt genannt wurden.

Die Mengen an den einzelnen Bestandteilen werden so gewählt, daß sie in der resultierenden dispersen Phase in den Konzentrationen vorliegen, die schon als bevorzugt genannt wurden. Dabei kann das Verhältnis von dem unter (a) genannten Isocyanat-Gemisch zu Toluylendiisocyanat in einem bestimmten Verhältnis variiert werden. Auf 1 Gew.-Teil an dem unter (a) genannten Isocyanat-Gemisch setzt man im allgemeinen zwischen 0 und 10 Gew.-Teile, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gewichtsteile an Toluylendiisocyanat ein.

Die in der Stufe α des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Lösung wird im zweiten Schritt des Verfahrens (Stufe β) in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen dispergiert.

Als Zusatzstoffe kommen hierbei Schutzkolloide und Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen diejenigen Substanzen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als Schutzkolloide bzw. Emulgatoren bevorzugt genannt wurden.

Zur Herstellung der Dispersionen können alle für derartige Zwecke üblichen Apparate eingesetzt werden, die starke Scherkräfte erzeugen. Beispielhaft genannt seien Rotor-Stator-Mischer und Strahldispergatoren.

Die in der Stufe ß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Dispersion wird im dritten Schritt des Verfahrens (Stufe γ) unter Rühren zunächst mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol versetzt. Dabei werden die Amin- bzw. Alkohol-Komponenten zweckmäßigerweise in

wäßriger Lösung zugefügt. Nach Beendigung der zur Kapselbildung führenden Reaktion wird gegebenenfalls noch mit Zusatzstoffen versetzt.

Als Reaktionskomponenten kommen hierbei vorzugsweise alle diejenigen Diamine, Polyamine, Dialkohole, Polyalkohole und Aminoalkohole in Betracht, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als bevorzugt genannt wurden.

Als Zusatzstoffe kommen bei der Durchführung der Stufe γ des erfindungsgemäßen Verfahrens Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind dabei diejenigen Substanzen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als bevorzugte Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel genannt wurden.

15

20

25

5

10

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verhältnis von Isocyanat zu Amin- bzw. Alkohol-Komponenten in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im allgemeinen setzt man auf 1 mol an Isocyanat 0,8 bis 1,5 Äquivalente an Amin- bzw. Alkohol-Komponente ein. Bevorzugt wählt man die Mengen an Isocyanat und Amin bzw. Alkohol so, daß äquimolare Mengen an Isocyanat-Gruppen und an Amino- bzw. Hydroxy-Gruppen vorhanden sind.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Man arbeitet bei der Durchführung

- der ersten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 40°C, vorzugsweise zwischen 2°C und 30°C,
- oder zweiten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -10°¢ und +40°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C und

15

20

. .

- der dritten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C,
   vorzugsweise zwischen 10°C und 75°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen können entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Mikrokapsel-Formulierungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

## Herstellungsbeispiel

### Beispiel 1

Eine Lösung aus 30,36 g β-Cyfluthrin, 91,22 g Solvesso® 150, 0,12 g Tristyrylphenol-ethoxylat und 1,58 g Desmodur® N 3200 wird mit Hilfe eines Dispergators
bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in145,12 g einer 1 gew.-%igen Lösung
von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines
Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 0,86 g Triethanolamin zugegeben.

Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C
aufgeheizt und weitere 4 Stunden unter langsamen Rühren bei 70°C gehalten. Nach
dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,54 g
Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt.. Man erhält auf diese Weise
300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem β-Cyfluthrin-Gehalt von 100 g/l
und einer mittleren Partikelgröße von 4,3 μm.

# Beispiel 2

20

25

30

Eine Lösung aus 30,36 g β-Cyfluthrin, 91,22 g Solvesso® 150, 0,12 g Tristyrylphenol-ethoxylat und 3,17 g Desmodur® N 3200 wird bei 17°C mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in145,12 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 0,62 g Monoethylenglykol zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden unter langsamen Rühren bei 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,54 g Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt.. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem β-Cyfluthrin-Gehalt von 100 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 4,3 μm.

Beispiel 3

5

10

15

Eine Lösung von 75,8 g Fenamiphos, 44,1 g Solvesso® 200, 2,30 g Toluylendiisocyanat und 2,65 g Desmodur® N 3400 wird bei 19°C mit Hilfe eines Dispergators bei 5 500 Umdrehungen pro Minute innerhalb von einer Minute in 141,7 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silicon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 2,72 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C erhitzt und weitere 4 Stunden unter langsamem Rühren bei 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,6 g Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Fenamiphos-Gehalt von 240 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 3,5 μm.

#### Beispiel 4

Nach der im Beispiel 3 beschriebenen Methode wird eine Mikrokapsel-Formulierung hergestellt unter Verwendung der folgenden Substanzen.

Lösung:

75,8 g Fenamiphos

45,4 g Solvesso® 200

25

30

2,77 g Toluylendiisocyanat

2,16 g 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-iso-

cyanato-hex-1-yl)

Wasser-Phase:

140,3 g 1 gew.-%ige Polyvinylalkohollösung in Wasser

0,06 g Silikon-Entschäumer

Amin:

2,92 g 50 gew.-%ige Diethylentriamin-Lösung

Zusatzstoffe:

30,0 g 2 gew.-%ige Kelzan® S-Lösung

(Verdicker auf Xanthan-Basis)

5

15

20

30

0,54 g Konservierungsmittel ((Preventol® D7)

Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Fenamiphos-Gehalt von 240 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 5,3 μm.

## 10 Beispiel 5

Eine Mischung aus 158,9 g Tebupirimfos, 3,03 g Toluylendiisocyanat und 3,5 g 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H, 5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl) wird bei 14°C mit Hilfe eines Dispergators bei 8000 Upm innerhalb von 30 Sekunden in 280,9 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,1 g eines Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 3,6 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylen-triamin in Wasser zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von 2 Stunden auf 70°C aufgeheizt und dann unter langsamen Rühren weitere 4 Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 500 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 500 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Tebupirimfos-Gehalt von 300 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 4,7 μm.

### 25 Beispiel 6

Eine Lösung von 171 g Tebupirimfos, 9 g Solvesso® 200und 17,3 g Desmodur® N 3300 wird bei 18°C mit Hilfe eines Dispergators bei 6 000 Upm innerhalb von 1 Minute in 251 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser dispergiert. Danach werden 26,7 g einer 10 gew.-%igen Lösung von Ethylendiamin in Wasser zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird

innerhalb von 2 Stunden auf 55°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere 4 Stunden auf 55°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 25,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 500 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Tebupirimfos-Gehalt von 320 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 5,1 µm.

# Verwendungsbeispiel

Zum Überprüfen der Wirkstoff-Freisetzung werden jeweils 3 g einer Mikrokapsel-Formulierung in 1 Liter Wasser suspendiert und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden jeweils 5 ml entnommen und zur Abtrennung der Mikrokapseln zentrifugiert. In der verbleibenden wäßrigen Phase wird nach der HPLC-Methode der Gehalt an Wirkstoff bestimmt.

Die Ergebnisse gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor.

10

5

# Tabelle 1

Beispiel Nr.	Gehalt an Wirkstoff
3	87 ppm
4	56 ppm

# Patentansprüche

	1.	Mikro	kapsel-F	ormulierungen, bestehend aus
5		A)	einer te	eilchenförmigen dispersen Phase aus
			a)	einem Reaktionsprodukt von
10			-	mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol mit
			-	einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diiso- cyanat der Formel
15				OCN-(CH2)6-NCO (I)
20				und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,
	. *			gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,
25			b)	mindestens einem fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Deri- vate und/oder
30				mindestens einem insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder

30

mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide sowie

- c) gegebenenfalls Zusatzstoffen besteht, wobei die Teilchen der dispersen Phase eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 20 μm aufweisen und
  - B) einer flüssigen, wäßrigen Phase.
- 10 2. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fungizider Wirkstoff Spiroxamine enthalten ist.
  - 3. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fungizider Wirkstoff Fenpropidin enthalten ist.
  - 4. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Fenamiphos enthalten ist.
- Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
   daß als insektizider Wirkstoff Tebupirimfos enthalten ist.
  - 6. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Cyfluthrin enthalten ist.
- 7. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Betacyfluthrin enthalten ist.
  - 8. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
    - a) in einem ersten Schritt

	mindestens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-
	Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder
5	mindestens einen insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphor- säureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder
	mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide
10	einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel
15	OCN-(CH2)6-NCO (I)
•	und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,
20	gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,
	sowie gegebenenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Emulgator vermischt,
25	β) die so hergestellte Mischung dann in einem zweiten Schritt in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen, dispergiert und
	γ) die so hergestellte Dispersion in einem dritten Schritt mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Amino- alkohol, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, versetzt und danach
30	gegebenenfalls noch Zusatzstoffe hinzufügt.

 Verwendung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: .al Application No PCT/EP 99/06199

	<u> </u>				
A. CLASSIF IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N25/28				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	tion and IPC			
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification AO1N	n symbols)			
	ion searched other than minimum documentation to the extent that su ata base consulted during the international search (name of data base				
Electronic of	als base consulted during the international search (haine of data bas	e and, where plactical, sealch terms used	,		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 0 841 088 A (BAYER AG) 13 May 1998 (1998-05-13) page 1, line 23 - line 50		1-9		
X	GB 2 206 492 A (SUMITOMO CHEMICAL 11 January 1989 (1989-01-11) claims page 4, line 5 - line 17	co)	1-9		
X	EP 0 322 820 A (SUMITOMO CHEMICAL 5 July 1989 (1989-07-05) claims page 4, line 51 - line 56 	co)	1-9		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.		
° Special of	ategories of cited documents :				
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but		
filing	document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the do	t be considered to		
"O" docum	in or other special reason (as specified) ient referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or m	ventive step when the ore other such docu-		
"P" docum	other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family				
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report		
2	28 January 2000	15/02/2000			
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Decorte, D				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna al Application No ... ... ... ... ... ... ... ... ...

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					101721	337 00133
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	,	Publication date
EP 0841088	Α	13-05-1998	DE	196461	10 A	14-05-1998
			JP	101375		26-05-1998
GB 2206492	Α	11-01-1989	JP	10130	103 A	17-01-1989
			JP	21178		06-12-1996
			JP	80189		28-02-1996
			AU		57 B	31-05-1990
			CA	13022		02-06-1992
			CH		06 A	29-06-1990
			DE	38218		19-01-1989
			ES	20075		16-06-1989
			FR	26176		13-01-1989
			IT	12261		19-12-1990
			US	48897	19 A	26-12-1989
EP 0322820	Α	05-07-1989	JP	11723		07-07-1989
			JP	26760		12-11-1997
			AU	27485		29-06-1989
			CA	13350		04-04-1995
			CN		55 A,B	16-08-1989
			DE	38801		13-05-1993
			EG		24 A	27-07-1995
			ES	20094		16-09-1989
			FR	26250		30-06-1989
			GB	22140	80 A,B	31-08-1989
			IT	12278		14-05-1991
			MX		75 A	01-09-1993
			NZ		71 A	27-08-1991
			SG		92 G	12-06-1992
			TR		62 A	04-07-1994
			US	53064	99 A	26-04-1994
			US	50630		05-11-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06199

A. KLASSI IPK 7	ifizierung des anmeldungsgegenstandes A01N25/28		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	esitikating und dar IPK	
	RCHIERTE GEBIETE	SSUMMERON UND GET IT A	
	orter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AOIN	ole }	
Recherchie	nte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	e fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 841 088 A (BAYER AG) 13. Mai 1998 (1998-05-13) Seite 1, Zeile 23 - Zeile 50		1-9
X	GB 2 206 492 A (SUMITOMO CHEMICAL 11. Januar 1989 (1989-01-11) Ansprüche Seite 4, Zeile 5 - Zeile 17	. CO)	1-9
X	EP 0 322 820 A (SUMITOMO CHEMICAL 5. Juli 1989 (1989-07-05) Ansprüche Seite 4, Zeile 51 - Zeile 56	_ CO)	1-9
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder  "A" Veröffe aber i  "E" älleres Anme  "L" Veröffe scheii ander soll or ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	nehmen  re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen  : antlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eidedatum veröffentlicht worden ist antlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genachten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eiführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Priontätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	t worden ist und mit der ur zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erlindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung (eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 28. Januar 2000	Absendedatum des internationalen Re	cherche nberichts
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Sevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2200 HV HISWIJK Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna. les Aktenzeichen ...
PCT/EP 99/06199

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP	0841088	Α	13-05-1998	DE	19646110 A	14-05-1998
				JP	10137578 A	26 <b>-</b> 05-1998
GB	2206492	Α	11-01-1989	JP	1013003 A	17-01-1989
				JP	2117827 C	06-12-1996
				JP	8018937 B	28-02-1996
				AU	597557 B	31-05-1990
				CA	1302241 A	02-06-1992
				CH	674606 A	29-06-1990
				DE	3821807 A	19-01-1989
				ES	2007522 A	16-06-1989
				FR	2617677 A	13-01-1989
				ΙT	1226146 B	19-12-1990
		<b></b>		US	4889719 A	26-12-1989
EP	0322820	Α	05-07-1989	JP	1172306 A	07-07-1989
				JP	2676082 B	12-11-1997
				AU	2748588 A	29-06-1989
				CA	1335074 A	04-04-1995
				CN	1034655 A,B	16-08-1989
				DE	3880118 A	13-05-1993
				EG	19624 A	27-07-1995
				ES	2009475 A	16-09-1989
				FR	2625074 A	30-06-1989
				GB	2214080 A,B	31-08-1989
				IT	1227898 B	14-05-1991
				MX	14275 A	01-09-1993
				NZ	227471 A	27-08-1991
				SG	47092 G	12-06-1992
				TR	26662 A	04-07-1994
				US	5306499 A	26-04-1994
				U\$	5063059 A	05-11-1991